

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6185599号
(P6185599)

(45) 発行日 平成29年8月23日(2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日(2017.8.4)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 B 39/48	(2006.01) CO 1 B 39/48
CO 1 B 32/50	(2017.01) CO 1 B 32/50
BO 1 J 20/18	(2006.01) BO 1 J 20/18 A
BO 1 J 20/30	(2006.01) BO 1 J 20/30

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-546486 (P2015-546486)
(86) (22) 出願日	平成25年11月12日 (2013.11.12)
(65) 公表番号	特表2016-501179 (P2016-501179A)
(43) 公表日	平成28年1月18日 (2016.1.18)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/069577
(87) 国際公開番号	W02014/092907
(87) 国際公開日	平成26年6月19日 (2014.6.19)
審査請求日	平成28年11月8日 (2016.11.8)
(31) 優先権主張番号	61/735,133
(32) 優先日	平成24年12月10日 (2012.12.10)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	390023630 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー.オ.一. ボックス 900
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100132252 弁理士 吉田 環
(74) 代理人	100138885 弁理士 福政 充瞳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モレキュラーシープ I T Q - 3 2 の合成および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I T Q - 3 2 の構造を有するモレキュラーシープであり、その合成されたままの形態で、フッ化物イオンを実質的に含まず、ホウ素を含む、モレキュラーシープ。

【請求項 2】

ケイ素およびホウ素を 8 : 1 よりも大きな原子比 (S i / B) で含む、請求項 1 に記載のモレキュラーシープ。

【請求項 3】

Z S M - 1 2 を実質的に含まない、請求項 1 に記載のモレキュラーシープ。

【請求項 4】

I T Q - 3 2 の構造を有するモレキュラーシープであり、その合成されたままの形態で、フッ化物イオンを実質的に含まず、ホウ素を含み、4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオンをその細孔構造に含む、モレキュラーシープ。

【請求項 5】

q Q⁺ : x X₂ O₃ : S i O₂ のモル関係

[式中、

$$0 < q \leq 0.06,$$

$$0 \leq x \leq 0.05,$$

Q⁺ は、4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを含み、および

10

20

X は、ホウ素を含む3価元素を含む]
を含む組成を有する、請求項4に記載のモレキュラーシーブ。

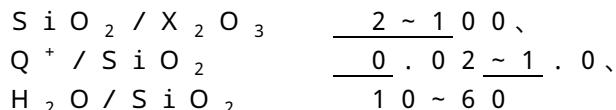
【請求項6】

3価元素Xは、さらにアルミニウム、クロム、ガリウムおよび鉄の少なくとも1種を含む、請求項5に記載のモレキュラーシーブ。

【請求項7】

ITQ-32の構造を有するモレキュラーシーブの製造方法であって、

(i) 前記モレキュラーシーブを形成することが可能である合成混合物であり、水と、シリカの供給源と、ホウ素を含む3価元素(X)の供給源と、4,4-ジメチル,1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオン(Q^+)の供給源とを含み、フッ化物イオンを実質的に含まず、モル比で、10



の量の範囲内の組成を有する合成混合物を調製することと、

(ii) モレキュラーシーブの結晶が形成されるまで、100 ~ 200 の温度および1日 ~ 28日の時間を含む結晶化条件下で前記混合物を加熱することと、20

(iii) 前記(ii)の工程からモレキュラーシーブを回収することとを含む方法。

【請求項8】

3価元素Xは、さらにアルミニウム、クロム、ガリウムおよび鉄の少なくとも1種を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記合成混合物が、塩化物イオンの供給源を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項10】

前記合成混合物が、0.3までのCl^- / SiO2のモル比を示す、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記合成混合物が、種結晶をも含む、請求項7に記載の方法。

【請求項12】

前記合成混合物が、0.01wppm ~ 10000wppmの種結晶を含む、請求項7に記載の方法。30

【請求項13】

前記合成混合物が、100wppm ~ 5000wppmの種結晶を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項14】

前記種結晶が、ITQ-32の構造を有する結晶質材料を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記(iii)の工程で回収されたモレキュラーシーブの結晶から前記有機材料の少なくとも一部分を除去および/または分解することをさらに含む、請求項7に記載の方法。40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、ITQ-32の合成、ならびに結果として得られるモレキュラーシーブの、吸着剤、および有機変換反応のための触媒としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

ITQ-32は、4面体配位原子の8員環の開口部(window)を通して連結したケージ(cage)を含み、二次元細孔系を有するモレキュラーシープである。大きいケージの最も広い断面は12環によって制限されるが、これらの12環は、8環チャネルを通しての拡散によってのみ接近することができる。ITQ-32は、国際ゼオライト協会構造委員会(Structure Commission of the International Zeolite Association)によってフレームワークタイプIHWが指定されている。

【0003】

ITQ-32は、その細孔の小さい寸法(3.5×4.3)のため、二酸化炭素およびメタンなどの小さい分子種の分離に対して関心が持たれている。ITQ-32を使用する、このような分離および他の分離は、例えば、特許文献1に記載されている。10

【0004】

ITQ-32の特徴的なX線回折パターン、ならびに有機構造指向剤(organic structure directing agents)としてのN,N,N',N'-テトラメチルデカヒドロシクロブタ[1,2-c;3,4-c']ジピロリジニウムおよび4,4-ジメチル,1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオンの存在下でのその合成は、特許文献2に開示されている。しかしながら、特許文献2に記載される合成混合物は、フッ化物イオンの存在を必要とし、このことは、商業的な規模の作業において、それらが追加的な安全性および費用の面で考慮すべき点を導き得るという点で不利である。したがって、フッ化物イオンがない状態でITQ-32を合成することに対する関心がある。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開第2009/0202416号明細書

【特許文献2】米国特許第7,582,278号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明によって、今や、特にホウケイ酸塩型のITQ-32を、フッ化物のない状態で調製することができることが見出された。フッ化物を含まない合成は、有機構造指向剤として4,4-ジメチル,1-シクロヘキシリピペラジニウムを使用して実行することができる。本合成は、アルカリ金属カチオンのない状態で達成することができ、それによって、吸蔵された有機構造指向剤を除去するための焼成後の生成物のイオン交換の必要性を排除することができる。30

【課題を解決するための手段】

【0007】

(発明の要旨)

一様において、本発明は、ITQ-32の構造を有するモレキュラーシープであり、その合成されたままの形態で、フッ化物イオンを実質的に含まないモレキュラーシープに関する。40

【0008】

一実施形態において、モレキュラーシープは、その細孔(ポア(pores))に4,4-ジメチル,1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを含む。

【0009】

一実施形態において、合成されたそのままの状態のモレキュラーシープは、 $q Q^+ : X_2O_3 : SiO_2$ のモル関係(約1.0シリカ含量で正規化される)

[式中、

$$0 < q \leq 0.06,$$

$$0 \leq x \leq 0.05,$$

Q^+ は、4,4-ジメチル,1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを含み、およ50

び

X は、3 値元素（アルミニウム、ホウ素、クロム、ガリウムおよび鉄の少なくとも 1 種など）を含み、望ましくはホウ素を含むか、あるいはホウ素である] を含む組成を有する。

【0010】

さらなる態様において、本発明は、ITQ-32 の構造を有するモレキュラーシーブの製造方法であって、以下の(i)～(iii)を含む方法に関する。

(i) モレキュラーシーブを形成することが可能である合成混合物であり、水と、シリカの供給源と、3 値元素(X)の供給源と、4,4-ジメチル, 1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオン(Q^+)の供給源とを含み、フッ化物イオンを実質的に含まず、モル比で、約 2～約 100 の $\text{SiO}_2 / X_2\text{O}_3$; 約 0.02～約 1.0 の Q^+ / SiO_2 ; および約 10～約 60 の $\text{H}_2\text{O} / \text{YO}_2$ の量の範囲内の組成を有する合成混合物を調製すること、10

(ii) モレキュラーシーブの結晶が形成されるまで、約 100～約 200 の温度および約 1 日～約 28 日の時間を含む結晶化条件下で上記混合物を加熱すること、および

(iii) 上記(ii)の工程からモレキュラーシーブを回収すること

【0011】

一実施形態において、上記合成混合物は、塩化物イオンの供給源を含み、望ましくは、上記合成混合物の $\text{Cl}^- / \text{SiO}_2$ のモル比は、約 0.3 までである（ただし、ゼロではない）ように塩化物イオンの供給源を含む。20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】図 1 は、実施例 2 で製造されるホウケイ酸塩 ITQ-32 の、製造されたまま、および焼成された形態の粉末 XRD パターンを示す。

【図 2】図 2 は、実施例 2 で製造されるホウケイ酸塩 ITQ-32 の SEM 像を提供する。倍率は、4 つの像のうち、左から右に、および上部から底部に増加する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

（実施形態の詳細な説明）

30

本明細書中、フッ化物イオンを実質的に含まず、かつ任意選択で他のハロゲン化イオン、特に塩化物イオンを含有する合成混合物からの、モレキュラーシーブ ITQ-32 の合成方法が開示される。本明細書で使用される場合、「フッ化物イオンを実質的に含まない」という用語は、合成混合物が、100 ppm 未満、例えば、50 ppm 未満、25 ppm 未満、10 ppm 未満、または測定不可能な量のフッ化物イオンを含有することを意味する。

【0014】

本合成は、構造指向剤として、4,4-ジメチル, 1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを利用し、かつ本明細書に記載される方法は、その合成されたままの形態において、モル関係： $q Q^+ : x X_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (式中、 $0 < q < 0.06, 0 < x < 0.05$ 、 Q^+ は、4,4-ジメチル, 1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを含み、および X は、アルミニウム、ホウ素、クロム、ガリウムおよび鉄の少なくとも 1 種などの 3 値元素を含む) を含む組成を有する ITQ-32 材料を製造することができる。一実施形態において、ホウ素は、合成されたままのモレキュラーシーブに、単独で、またはアルミニウムなどの 1 種以上の他の 3 値元素と組み合わせて存在する。上記モル関係は、シリカの（不在）係数が約 1.0 であることを意味するように、シリカ成分の含有量に正規化される。40

【0015】

その合成されたままの形態において、本方法によって製造される ITQ-32 は、以下の表 1 に記載される特徴的なピーク最大を含む X 線回折(XRD)スペクトルを示すこと

50

ができる。

【0016】

【表1】

表1

2θ (°) ±0.3	相対強度 (100×I/I ₀)
7.3	m-s
8.8	vs
9.7	w
16.4	w-m
19.6	s
20.2	s-vs
21.0	s-vs
21.9	vs
24.2	m
26.0	m
27.0	m-s
27.5	m

10

20

【0017】

その細孔に吸収される有機材料Q⁺を除去するための焼成の後、本方法によって製造されるITQ-32は、以下の表2に記載される特徴的なピーク最大を含むXRDパターンを有することができる。

【0018】

【表2】

表2

2θ (°) ±0.3	相対強度 (100×I/I ₀)
7.4	s-vs
8.9	vs
9.7	w
12.9	w
19.3	w
20.3	w-m
20.9	m
22.0	m
24.3	w
26.0	w-m
27.1	m
27.6	w

30

40

【0019】

本明細書に報告されるX線回折データは、ゲルマニウムソリッドステート検出器を備えるXcelerator multichannel検出器を有するPanalytic

50

a 1 X' Pert Pro 回折システムによって、銅 K - アルファ放射線を使用して収集された。回折データは、0.02°の2（は Bragg 角である）で、ステップスキャンによって、およびステップごとに2秒の有効なカウント時間を使用することによって記録される。面間隔、d - 間隔はオングストロームで算出され、線の相対的な強度、 I/I_0 は、ピーク強度対、バックグラウンド上の最も強い線の強度の比である。この強度は、Lorentz および分極化の影響のために訂正されない。相対強度は記号によって示され、「vs」 = 非常に強い（60 ~ 100%）、「s」 = 強い（40 ~ 60%）、「m」 = 中間（20 ~ 40%）、および「w」 = 弱い（0 ~ 20%）。ある場合、記載されるいくつかの（選択）または全ての弱いピークは、ゼロではない強度を有し得る。

【0020】

10

本明細書に記載されるITQ-32は、水、シリカの供給源、3価元素（X）の供給源、および4,4-ジメチル、1-シクロヘキシリピペラジニウムカチオン（ Q^+ ）の供給源を含む合成混合物であって、フッ化物イオンを実質的に含まず、かつモル比で、以下の量の範囲内の組成を有する合成混合物から製造することができる。

【0021】

【表3】

<u>反応物</u>	<u>有用な範囲</u>	<u>好ましい範囲</u>
$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$	2-100	8-30
Q^+/SiO_2	0.02-1.0	0.025-0.6; および
$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$	10-60	15-40

20

【0022】

上記混合物中のシリカの適切な供給源には、必ずしも限定されないが、シリカのコロイド懸濁液、沈殿シリカ、アルカリ金属シリケート、テトラアルキル-オルトシリケート、水酸化ケイ素、ケイ素オキシヒドロキシドなど、およびそれらの組み合わせを含むことができる。3価元素Xの適切な供給源は、利用される関連する3価元素次第ができるが、ホウ素の場合、必ずしも限定されないが、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、カリウム、酸化ホウ素およびそれらの組み合わせを含むことができる。アルミニウムの適切な供給源は、存在する場合、必ずしも限定されないが、水和アルミナ（水酸化アルミニウムとも呼ばれる）、酸化アルミニウム、アルミニウムオキシヒドロキシド、水溶性アルミニウム塩、例えば、硝酸アルミニウムおよびそれらの組み合わせを含むことができる。

30

【0023】

Q^+ の適切な供給源は、水酸化物、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物および/もしくはヨウ化物）、ならびに/または関連する第四アンモニウム化合物の他の塩を含むことができる。

【0024】

いくつかの実施形態において、合成混合物は、例えば、上記合成混合物の Cl^-/SiO_2 モル比が（ゼロではなく、かつ）約 0.3 まであり得るように、塩化物イオンの供給源を含むことができる。

40

【0025】

合成混合物の pH は、必ずしも重要ではない場合もあるが、それは合成混合物における種々の成分の組み合わせに高度に依存し得る。pH 値は 7.5 ~ 14 ができるが、合成混合物におけるより低い pH 値で、相対的に高い収量および/または相対的に高い純度を達成することは困難となる可能性がある。それにもかかわらず、ある種の実施形態において、実質的にフッ化物を含まないITQ-32生成物の効果的な製造を可能にしながらも、合成混合物の pH は、相対的に低く、例えば、8 ~ 10 であることが可能である。

【0026】

50

いくつかの実施形態において、合成混合物は、例えば、合成混合物の約0.1重量%～約10重量%、または約0.5重量%～約5重量%の量で、前の合成からのモレキュラーシープ材料、例えば、ITQ-32の種結晶（またはシード）を含んでもよい。追加的に、または代わりとして、ITQ-32種結晶などの種結晶が合成混合物に存在する場合、それらは、合成混合物のシリカ成分の約0.1重量%～約10重量%、または約0.5重量%～約5重量%の量で存在することができる。

【0027】

本明細書に記載される合成混合物からのITQ-32の結晶化は、約100～約200、例えば、約140～約180の温度で、使用される温度で結晶化が生じるために十分な時間で（例えば、約12時間～約100日、約1日～約7日、または約2日～約20日）、適切な反応器容器（例えば、ポリプロピレンジャーまたはTeflon（商標）ラインドもしくはステンレス鋼オートクレーブ）での静的または攪拌条件で実行することができる。その後、結晶を液体から分離することができ、回収することができる。ITQ-32生成物のSiO₂/X₂O₃モル比が、合成混合物のモル比よりも実際に高くなり得るように、合成混合物に存在する3価元素が、モレキュラーシープのフレームワークへ転送されてもよいことは認識すべきである。同様に、合成混合物の1種以上の他の成分で真であり得る。

【0028】

本明細書に記載される合成混合物および方法を使用することによって、その合成されたままの形態において、フッ化物イオンを実質的に含み得ないのみならず、例えば、XRD技術で測定されるように、25重量%未満（例えば、20重量%未満を含有、15重量%未満を含有、11重量%未満を含有、または実質的に含まない）の大細孔モレキュラーシープ／ゼオライト材料（ZSM-12など）を含有することもできる、ITQ-32を合成することが可能である。大きい細孔のモレキュラーシープ／ゼオライト材料は、本明細書で使用される場合、6より大きい、少なくとも1つの細孔開口断面寸法を有する微孔性構造を有する。本明細書で使用される場合、「大きい細孔を実質的に含まない」材料という用語は、生成物が、10重量%未満、例えば、8重量%未満、6重量%未満、5重量%未満、4重量%未満、3重量%未満、またはXRD技術によって検出不可能な量の大きい細孔の材料（必ずしも限定されないが、ZSM-12などが含まれる）を含有することを意味する。相対的に大きい細孔のモレキュラーシープであるZSM-12は、ITQ-32が吸着用途のために使用される場合、相対的に望ましくない不純物である可能性がある。実際に、追加的に、または代わりとして、例えば、XRD技術によって、25重量%未満（例えば、20重量%未満、15重量%未満、11重量%未満、10重量%未満、8重量%未満、6重量%未満、5重量%未満、4重量%未満、3重量%未満、または検出不可能な量）の不純物（ITQ-32以外）相が得られるように、本明細書に記載される合成混合物および／または方法を使用して、ITQ-32生成物を合成することが可能である。

【0029】

一実施形態において、本方法によって合成されるITQ-32生成物は、7より大きい、例えば、8より大きい原子比（Si/B）でケイ素およびホウ素を含むことができる。

【0030】

合成されたままのITQ-32生成物はまた、その合成において使用される有機指向剤Qの全部もしくは一部を除去および／または分解するための処理を受けてもよい。これは、合成されたままの材料を少なくとも約370の温度まで、少なくとも1分間、および一般に20時間より短い時間で加熱することができる熱処理によって都合よく実行することができる。亜大気圧を熱処理に利用することができるが、便宜上の理由で気圧が所望となり得る。熱処理は、簡便かつ効果的な温度、例えば、約925までの温度で実行することができる。特に、その金属、水素およびアンモニウム型の、熱処理された生成物は、吸着剤として、ならびに／またはある種の有機（例えば炭化水素）変換反応の触媒作用において特に有用となる可能性がある。

10

20

30

40

50

【0031】

ITQ-32の本合成は、アルカリ金属カチオンのない状態で達成することができ、それによって、いずれかの吸蔵された構造指向剤を除去するための熱処理後の生成物のイオン交換の必要性を排除することができる。しかしながら、材料の X_2O_3/SiO_2 モル比次第で、合成されたままのITQ-32のいずれのカチオンも、周知の技術に従って、例えば、他のカチオンによるイオン交換によって置き換えることができる。好ましい置換カチオンは、必ずしも限定されないが、金属イオン、水素イオン、水素前駆体（例えば、アンモニウム）イオンおよびそれらの混合物を含むことができる。特に好ましいカチオンは、吸着および／またはある種の炭化水素変換反応のための触媒活性を調整することができるもの（例えば、水素、希土類金属、および元素周期表の2～15族の1種以上の金属）を含むことができる。本明細書で使用される場合、周期表のためのナンバリングスキームは、Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985)に開示される通りである。10

【0032】

本明細書に製造されるITQ-32は、モリブデン、レニウム、ニッケル、コバルト、クロム、マンガンおよび／または貴金属（例えば、白金および／またはパラジウム）などの水素化成分と親密に組み合わせられてもよく、そこで、水素化処理・脱水素機能を実行することが望ましくなり得る。そのような成分は、共結晶化によって組成物にあって、組成物中に交換され（3価元素（例えば、ホウ素）が構造に存在する範囲まで）、その中で含浸され、および／または親密に物理的に混合されることが可能である。そのような成分は、例えば、白金の場合、白金属含有イオンを含有する溶液でシリケートを処理することによって、組成物中／上に含浸することができる。したがって、そのような目的のための適切な白金化合物は、塩化白金酸、塩化白金および／または白金アミン錯体を含有する様々な化合物を含むことができる。20

【0033】

本モレキュラーシーブは、吸着剤として、および／または触媒として利用される場合、一般に少なくとも部分的に脱水されることができる。これは、例えば、空気、窒素などの雰囲気で、大気、亜大気、超大気圧において、適切な時間（例えば、約15分～約48時間）で、約120～約400（例えば、約200～約370）の温度に加熱することによって実行することができる。代わりとして、単に真空下にTQ-32を配置して、室温（約20～25）で実行することによって、脱水ができるが、十分に脱水するために長い時間が必要とされる。30

【0034】

本明細書に記載されるITQ-32は、二酸化炭素などの第1の成分と、メタンなどの追加的な第2の成分とを含む気体の混合物からの第1の成分の分離において特に有用であることが可能である。

【0035】

追加的に、または代わりとして、本発明は、以下の実施形態の1種以上を含むことができる。

【0036】

実施形態1

ITQ-32の構造を有するモレキュラーシーブであり、その合成されたままの形態で、フッ化物イオンを実質的に含まないモレキュラーシーブ。40

【0037】

実施形態2

ケイ素およびホウ素を8：1よりも大きな原子比（Si/B）で含む、実施形態1のモレキュラーシーブ。

【0038】

実施形態3

ZSM-12などの大きな細孔のモレキュラーシーブ材料を実質的に含まない、実施形50

態 1 または実施形態 2 のモレキュラーシーブ。

【0039】

実施形態 4

4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオンをさらに細孔構造に含む、上記の先行する実施形態のいずれか 1 つのモレキュラーシーブ。

【0040】

実施形態 5

$q Q^+ : x X_2 O_3 : SiO_2$ のモル関係

[式中、

$$0 < q \leq 0.06,$$

$$0 \leq x \leq 0.05,$$

Q^+ は、4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを含み、および

X は、3 値元素を含む（例えば、アルミニウム、ホウ素、クロム、ガリウムおよび鉄の少なくとも 1 種を含む（例えば、少なくともホウ素および / またはアルミニウムを含む））】

を含む組成を有する、実施形態 4 のモレキュラーシーブ。

【0041】

実施形態 6

ITQ - 32 の構造を有するモレキュラーシーブおよび / または上記の先行する実施形態のいずれか 1 つに記載のモレキュラーシーブの製造方法であって、

(i) モレキュラーシーブを形成することが可能である合成混合物であり、水と、シリカの供給源と、3 値元素 (X) の供給源と、4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオン (Q^+) の供給源とを含み、フッ化物イオンを実質的に含まず、 $SiO_2 / X_2 O_3$ 比が約 2 ~ 約 100 であり、 Q^+ / SiO_2 比が約 0 . 02 ~ 約 1 . 0 であり、 $H_2 O / YO_2$ 比が約 10 ~ 約 60 である組成を有する合成混合物を調製すること、

(ii) モレキュラーシーブの結晶が形成されるまで、約 100 ~ 約 200 の温度および約 1 日 ~ 約 28 日の時間を含む結晶化条件下で前記混合物を加熱することと、

(iii) 前記 (i) の工程からモレキュラーシーブを回収することとを含む方法。

【0042】

実施形態 7

前記合成混合物が、塩化物イオンの供給源を含む、実施形態 6 の方法。

【0043】

実施形態 8

前記合成混合物が、約 0 . 3 までの Cl^- / SiO_2 のモル比（ゼロではない）を示す、実施形態 7 の方法。

【0044】

実施形態 9

前記合成混合物が、種結晶、例えば、約 0 . 01 wppm ~ 約 10000 wppm の種結晶または約 100 wppm ~ 約 5000 wppm の種結晶をも含む、実施形態 6 ~ 8 のいずれか 1 つの方法。

【0045】

実施形態 10

前記種結晶が、ITQ - 32 の構造を有する結晶質材料を含む、実施形態 9 の方法。

【0046】

実施形態 11

前記 (i) の工程で回収されたモレキュラーシーブの結晶から前記有機材料の少なくとも一部分を除去および / または分解することをさらに含む、実施形態 6 ~ 10 のいず

10

20

30

40

50

れか 1 つ の方法。

【 0 0 4 7 】

実施形態 1 2

実施形態 6 ~ 1 1 のいずれか 1 つ の方法によって 製造された モレキュラーシープ。

【 0 0 4 8 】

実施形態 1 3

第 1 の成分と 第 2 の成分とを含む 気体の混合物から 第 1 の成分を 分離する 方法であって、前記 気体混合物を 実施形態 1 ~ 4 または 1 2 のいずれか 1 つ のモレキュラーシープと接觸させることを含む 方法。

【 0 0 4 9 】

10

実施形態 1 4

前記 第 1 の成分が 二酸化炭素を 含み、前記 第 2 の成分が メタンを 含む、 実施形態 1 3 の方法。

【 0 0 5 0 】

ここで 本発明は、以下の 実施例 および添付の図面を 参照することによって、より 詳細に 説明される。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

実施例において、アルファテストは、モレキュラーシープ酸官能性の尺度であり、その測定の詳細と共に、米国特許第 4 , 0 1 6 , 2 1 8 号明細書および J . C a t a l y s i s , V o l . V I , p p . 2 7 8 - 2 8 7 (1 9 6 6) に記載されている。

20

【 0 0 5 2 】

実施例 1

反応混合物は、密封された 1 m L ステンレス鋼反応容器中、ホウ素供給源として ホウ酸、シリカ供給源として L u d o x (商標) A S - 4 0 を 使用して、以下のモル比 : S D A / S i 0 . 2 ; S i / B 5 ; H C l / S i 0 . 1 0 ; および H 2 O / S i 3 5 で 調製され、かつフッ化物イオンを 実質的に 含まない。4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシルピペラジニウムヒドロキシドを 構造指向剤 (S D A) として 使用した。

【 0 0 5 3 】

30

反応混合物を タンブリング条件 (約 3 0 r p m) で 約 2 8 日間、 約 1 6 0 で 対流オーブン 中で 加熱した。試料を 3 回連続の 遠心分離で 处理し、脱イオン水で 洗浄した。生成物の 粉末 X R D は、 実質的に 純粹な 相 I T Q - 3 2 を 示すように 見えた。

【 0 0 5 4 】

実施例 2

最初に、約 5 . 1 グラムの 脱イオン水を、 約 2 3 m L 鋼パーオートクレーブの テフロン (商標) ライナー内で、 約 2 . 2 0 グラムの 1 , 1 - ジメチル - 4 - シクロヘキシルピペラジニウムヒドロキシド (2 9 . 2 %) に 添加した。次に、 約 0 . 1 9 グラムの ホウ酸を 溶液に 添加し、 ほぼ 溶解するまで、スパチュラを 用いて 手で 混合した。次のステップ (又は 工程) で、 約 1 . 5 0 グラムの 1 N H C l と、 次いで 約 2 . 2 5 グラムの L u d o x (商標) A S - 4 0 を 溶液に 添加し、 混合して、 実施例 1 の 反応混合物と 同一の モル比を 有する 相対的に 均一な 懸濁液を作成した。実施例 1 の 生成物からの 約 0 . 0 4 グラムの 種結晶を 添加した。ライナーに 次いで キャップを して、 約 2 3 m L オートクレーブ内に 封入し、 タンブリング条件 (約 5 0 r p m) で 約 1 6 0 まで 加熱した。約 1 4 日間の 加熱後、 反応物を クエンチし、 ブフナー漏斗を 通して 濾過することによって 固体を 単離し、 脱イオン水によって 洗浄して、 約 6 0 の 真空オーブンで 乾燥させた。固体生成物の 収量は 約 1 . 0 2 グラムであった。生成物の 粉末 X R D は、 実質的に 純粹な 相 I T Q - 3 2 を 示すように 見えた。図 1 は、 実施例 2 の 生成物の 製造されたまま、 および 焼成された 形態の 粉末 X R D パターンを 示す。図 2 は、 実施例 2 の 生成物の S E M 像を 示す。

40

【 0 0 5 5 】

実施例 2 の 生成物の 焼成の 形態を、 マッフル炉 内部で、 周囲 温度 (約 2 0 ~ 2 5) ~

50

約 400 度、窒素雰囲気下、約 4 / 分の加熱速度で加熱し、空气中、約 4 / 分の加熱速度で約 600 度まで加熱し、次いで、約 2 時間、空气中で約 600 度維持した。次いで、焼成生成物を窒素物理吸着によって測定し、t - プロット法を使用してデータを分析した。微小孔体積は約 0.16 cm³ / g であると決定され、外部(メソ細孔)表面積は約 52 m² / g であると決定された。

【0056】

実施例 3

約 0.023 グラムの水酸化アルミニウムおよび約 0.06 g の実施例 2 からの生成物種結晶が合成混合物に含まれたことを除き、実施例 2 を繰り返した。約 14 日間の結晶化後の固体生成物の収量は約 1.05 グラムであり、生成物の粉末 XRD は、実質的に純粋な相 ITQ - 32 を示すように見えた。この試料を焼成し、次いで、n - ヘキサン分解活性に関してアルファ試験を行った。試料のアルファ値は約 6 であると決定された。10

【0057】

実施例 4

1N HCl を添加しなかったことを除き、実施例 2 を繰り返した。同一 H₂O / Si 濃度を維持するために、追加的な脱イオン水を添加した。約 8 日の加熱後、生成物は、実質的に純粋な相 ITQ - 32 であるように見えた(XRD による)。

【0058】

実施例 5

約 0.018 グラムの塩化ナトリウムが合成混合物に含まれたことを除き、実施例 4 を繰り返した。約 7 日の加熱後、生成物は、実質的に純粋な相 ITQ - 32 であるように見えた(XRD による)。20

【0059】

実施例 6

約 35 の初期 Si / Al 比および約 5 の初期 Si / B 比が得られるように約 0.033 グラムの水酸化アルミニウムが合成混合物に含まれたことを除き、実施例 3 を繰り返した。約 9 日の加熱後、生成物は、ITQ - 32 を主に含み、少数のギブサイト不純物を有するように見えた(XRD による)。

【0060】

実施例 7

実施例 2 を繰り返したが、ホウ素を用いず、かつ約 20 の初期 Si / Al 比が得られるように、十分な水酸化アルミニウムが合成混合物に含まれていた。生成物は、約 17 日間の加熱の後、非晶質であるように見えた(XRD による)。30

【0061】

本発明が特定の実施形態に関して記載されたが、そのように限定はされない。特定の条件下での作業のための適切な変更形態 / 修正形態は、当業者に明白であろう。したがって、以下の請求項は、本発明の真の趣旨 / 範囲内に包含される全てのそのような変更形態 / 修正形態を包括するものとして解釈されるように意図される。

本明細書の開示内容は、以下の態様を含み得る。

(態様 1)

ITQ - 32 の構造を有するモレキュラーシーブであり、その合成されたままの形態で、フッ化物イオンを実質的に含まないモレキュラーシーブ。

(態様 2)

ケイ素およびホウ素を 8 : 1 よりも大きな原子比(Si / B)で含む、態様 1 に記載のモレキュラーシーブ。

(態様 3)

ZSM - 12 などの大きな細孔のモレキュラーシーブ材料を実質的に含まない、態様 1 または 2 に記載のモレキュラーシーブ。

(態様 4)

4, 4 -ジメチル, 1 -シクロヘキシリピペラジニウムカチオンをさらに細孔構造に含

10

20

30

40

50

む、態様 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のモレキュラーシープ。

(態様 5)

q Q⁺ : X₂O₃ : SiO₂ のモル関係

[式中、

0 < q 0 . 0 6 ,

0 x 0 . 0 5 ,

Q⁺ は、4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオンを含み、および

X は、3 値元素を含む（例えば、アルミニウム、ホウ素、クロム、ガリウムおよび鉄の少なくとも 1 種を含む（例えば、少なくともホウ素および / またはアルミニウムを含む）

)]

を含む組成を有する、態様 4 に記載のモレキュラーシープ。

(態様 6)

I T Q - 3 2 の構造を有するモレキュラーシープおよび / または態様 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のモレキュラーシープの製造方法であって、

(i) モレキュラーシープを形成することが可能である合成混合物であり、水と、シリカの供給源と、3 値元素 (X) の供給源と、4 , 4 - ジメチル , 1 - シクロヘキシリピペラジニウムカチオン (Q⁺) の供給源とを含み、フッ化物イオンを実質的に含まず、SiO₂ / X₂O₃ 比が約 2 ~ 約 100 であり、Q⁺ / SiO₂ 比が約 0 . 0 2 ~ 約 1 . 0 あり、H₂O / YO₂ 比が約 10 ~ 約 60 である組成を有する合成混合物を調製することと、

(i i) モレキュラーシープの結晶が形成されるまで、約 100 ~ 約 200 の温度および約 1 日 ~ 約 28 日の時間を含む結晶化条件下で前記混合物を加熱することと、

(i i i) 前記 (i i) の工程からモレキュラーシープを回収することとを含む方法。

(態様 7)

前記合成混合物が、塩化物イオンの供給源を含む、態様 6 に記載の方法。

(態様 8)

前記合成混合物が、約 0 . 3 までの Cl⁻ / SiO₂ のモル比（ゼロではない）を示す、態様 7 に記載の方法。

(態様 9)

前記合成混合物が、種結晶、例えば、約 0 . 0 1 w p p m ~ 約 1 0 0 0 0 w p p m の種結晶または約 1 0 0 w p p m ~ 約 5 0 0 0 w p p m の種結晶をも含む、態様 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 10)

前記種結晶が、I T Q - 3 2 の構造を有する結晶質材料を含む、態様 9 に記載の方法。

(態様 11)

前記 (i i i) の工程で回収されたモレキュラーシープの結晶から前記有機材料の少なくとも一部分を除去および / または分解することをさらに含む、態様 6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

(態様 12)

態様 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法によって製造されたモレキュラーシープ。

(態様 13)

第 1 の成分と第 2 の成分とを含む気体の混合物から第 1 の成分を分離する方法であって、前記気体混合物を態様 1 ~ 4 または 1 2 のいずれか 1 項に記載のモレキュラーシープと接触させることを含む方法。

(態様 14)

前記第 1 の成分が二酸化炭素を含み、前記第 2 の成分がメタンを含む、態様 13 に記載の方法。

10

20

30

40

【図1】

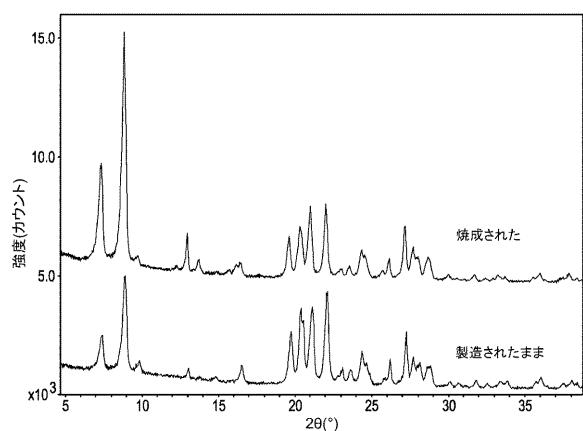


図1

【図2】

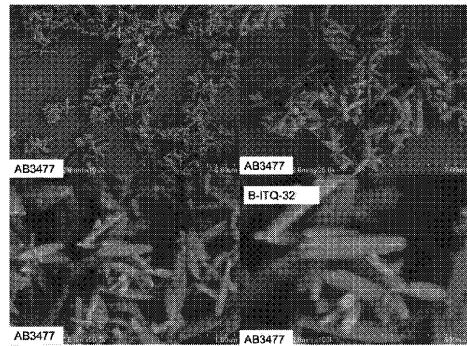


FIG. 2

フロントページの続き

(72)発明者 アレン・ダブリュー・バートン
アメリカ合衆国08886ニュージャージー州スチュワーツビル、フェアビュー・サークル123
8番

(72)発明者 サイモン・シー・ウエストン
アメリカ合衆国08801ニュージャージー州アンデイル、スプリング・ブルック・ドライブ3
番

(72)発明者 カール・ジー・ストローマイアー
アメリカ合衆国07865ニュージャージー州ポート・マーレー、ロックポート・ロード47番

(72)発明者 ヒルダ・ビー・ブローマン
アメリカ合衆国08854ニュージャージー州ピスカタウェイ、マディソン・アベニュー32番

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特表2008-528435(JP,A)
特表2009-502467(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/20-39/54
B01J21/00-38/74
B01J20/18
B01J20/30
C01B32/50
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)
JSTChina(JDreamIII)